

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 6,00

Gebührenfrei

gem. § 14, TP 1. Abs. 3

Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 1262/2002**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

Dipl.-Ing. Hans Baumgartner
in A-1190 Wien, Eroicagasse 22 und
Euro.Ing.Dr.techn. J. Richard Gapes
in A-1060 Wien, Mollardgasse 29/10,

am **23. August 2002** eine Patentanmeldung betreffend

"Verfahren zur Ver- und/oder Umesterung von Triglyceriden",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 5. April 2005

Der Präsident:

i. A.



CSANDL

Verfahren zur Ver- und/oder Umesterung von Triglyceriden

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und/oder Umesterung von Ölen und Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren, durch Einbringen von niedrigen Alkoholen, insbesondere Methylalkohol, in das flüssige Ausgangsprodukt.

10

Für viele Anwendungen ist es erwünscht, Fette durch Umestern verschiedenen technischen Notwendigkeiten anzupassen, insbesondere wenn es um die Herstellung von Motortreibstoffen auf biologischer Basis geht.

15 Aus verschiedenen pflanzlichen Ölen und Fetten, sind derartige Verfahren zur Umesterung bekannt und führen über eine mehrstufige Verfahrenskette, die schrittweise diskontinuierlich vollzogen wird, schließlich im wesentlichen zu Glycerin, Wasser und dem gewünschten Methylester der Fettsäuren, die ursprünglich mit dem Glycerin verestert waren. Es ist auch möglich, statt des Methylalkohols einen anderen niedrigen Alkohol, beispielsweise

20 Ethanol, Propanol, Butanol und in Sonderfällen selbst Pentanol zu verwenden und so zu den entsprechenden Estern zu kommen, doch wird aus Kostengründen und wegen der einfacheren Reaktion zumeist Methylalkohol verwendet. Mit zunehmender Kettenlänge wird die saure Katalyse wirksamer und damit zu einer ernsthaften Alternative.

25 Im Ausgangsmaterial enthaltene Verunreinigungen sollten soweit entfernt werden, dass sie keine verfahrenstechnische Probleme verursachen. Eine vorherige Reinigung des Öls vermindert die Nachteile, die durch die Verunreinigungen entstehen: Nebenreaktionen, höherer Chemikalienverbrauch, langsamere Umsetzung, etc..

30 Probleme macht hingegen der langsame Verfahrensablauf, der eine Behandlung des ursprünglichen Öls mit Methylalkohol, zumeist basisch katalysiert in einem großvolumigen Rührkessel über Zeiten abläuft, die in Stunden zu messen sind. Gefolgt wird dieser Reaktionsschritt von einem Abtrennschritt, der wiederum in einem großen Absetzbehälter statt-

/

findet, wobei Glycerin im Bodenbereich und das zu etwa oder über 90 % umgesetzte Halbprodukt darauf aufschwimmend anfällt, allerdings auch erst nach einigen Stunden des Absetzens.

- 5 Das aufschwimmende Halbfertigprodukt wird erneut in einen Rührkessel übergeführt und erneut mit Methylalkohol und Lauge umgesetzt, wobei nach einigen Stunden eine etwa 99 %-ige oder höhere Umsetzung, bezogen auf das Ausgangsmaterial, erreicht wird.

- Auch dieses Produkt muss noch dekantiert werden, auch dies erfolgt in großen Absatzbehältern, in denen das Produkt aufschwimmt und endlich abgezogen wird. Erst dieses Produkt wird anschließend der Endreinigung unterzogen.
- 10

- Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die meisten heutzutage kommerziell verwendeten Verfahren auf oben beschriebene Weise funktionieren. Prinzipiell basieren alle diesen Verfahren auf den Frühentwicklungen, die zwecks Herstellung von Fettsäuremethylestern als Rohstoffe für chemische Industrie ausgearbeitet wurden (US 2360844, US 2383632).
- 15

- Bei der Überlegung, Reaktion der Umesterung zu beschleunigen, muss die Tatsache berücksichtigt werden, dass sich bei dieser Reaktion um eine heterogene chemische Reaktion handelt. Der Grund dafür ist der Umstand, dass die beiden Reaktante (Fett bzw. Öl und Methanol) miteinander äußerst begrenzt mischbar sind. Prinzipiell stellen die heterogenen Reaktionen eine Kombination zwischen chemischen Reaktionen und Massentransportphänomenen dar, sie sind allerdings aus folgenden Gründen noch komplizierter:
- 20

- 25
- Da sich die Reaktionskomponenten in zwei Phasen befinden, muss der Massentransfer zur Grenzfläche als Transport in zwei Gegenrichtungen betrachtet werden.
 - Hydrodynamische Phänomene spielen bei diesen Systemen eine wesentlich wichtigere Rolle.
 - In meisten Fällen finden chemische und physikalische Prozessschritte gleichzeitig statt und können nicht getrennt analysiert werden.
- 30
- Die Löslichkeit der Komponenten in beiden Phasen muss betrachtet werden, da dadurch bestimmt ist, ob die Reaktion in nur einer oder in beiden Phasen stattfindet.

Gestützt auf diese Überlegungen besteht das Verfahren geäß der Erfindung darin, dass in dem (den) als flüssiges Ausgangsprodukt vorliegenden, gegebenenfalls mit freien Fettsäuren verunreinigten Öl(en) bzw. Fett(en) ein technisch reiner bzw. technisch reine niedrige(r) Alkohol(e) in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators dispergiert wird
5 (werden). Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Alkohol Methylalkohol eingesetzt und im Reaktionsgemisch vollständig dispergiert.

Dabei werden die in flüssiger Form vorliegenden Fette bzw. Öle, die gegebenenfalls mit freien Fettsäuren leicht verunreinigt sind, in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators mit technisch reinem Methylalkohol derart versetzt, dass der Phasenkontakt zwischen den beiden nicht mischbaren Reaktanten (Fett bzw. Öl und Methanol) auf geeignete
10 Weise so vergrößert wird, dass die Reaktion der Umesterung in kürzester Zeit vollständig ablaufen kann. Die hierzu eingesetzte Apparatur ist in der Lage eine Dispersion mit einer Tröpfchengröße von ca 1 µm herzustellen.

15 Die durch die Herstellung einer Dispersion zu erwartende lange Absetzzeit der einzelnen Phasen findet nicht statt. Bereits nach einer Zeit von 10 Minuten ist die Glycerinphase deutlich zu erkennen, und die Trennung zu 90 % vollzogen.

20 Es zeigte sich, dass es möglich ist, eine heterogene chemische Reaktion durch Verbesserung des Phasenkontaktes erheblich zu beschleunigen. Dies hat sich schon bei Durchführung eines ersten Versuches bewahrheitet, wobei die zur Herstellung von Fettmethylester üblichen Reaktanten zusammenfügt und statt mit einem Propeller- oder anderem in chemischem Betrieb üblichen Rührer zu rühren, die Komponenten mit einer Dispergiermaschine
25 dispergiert wurden. Die durch Dispergierung hervorgerufene Vergrößerung der Phasenkontaktoberfläche trug dazu bei, dass die Reaktion, insbesondere der Umesterung, in sehr kurzer Zeit praktisch vollständig zu Ende ging.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, dass gegenüber herkömmlichen Verfahren geringere Katalysatormengen erforderlich sind und auch jeweils
30 ein höherer Ver- bzw. Umesterungsgrad erzielbar ist.

Die Erfindung betrifft auch Ausgestaltungen des Verfahrens.

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und/oder Umesterung von Ölen und Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren, durch Einbringen von niedrigen Alkoholen, insbesondere Methylalkohol, in das flüssige Ausgangsprodukt,
10 dadurch gekennzeichnet, dass in dem (den) als flüssiges Ausgangsprodukt vorliegenden, gegebenenfalls mit freien Fettsäuren verunreinigten Öl(en) bzw. Fett(en) ein technisch reiner bzw. technisch reine niedrige(r) Alkohol(e) in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators dispergiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Methylalkohol eingesetzt und im Reaktionsgemisch vollständig dispergiert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dis-
20 persion mit einer Tröpfchengröße von etwa 1 µm hergestellt wird.

20

25

30

5

Zusammenfassung:

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur basisch oder sauer katalysierten Ver- und/oder Umesterung von Ölen und Fetten, nämlich den Estern des Glycerins mit Fettsäuren, durch Dispersion von niedrigen Alkoholen, insbesondere von Methylalkohol, in das flüssige Ausgangsprodukt.
- 15 Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Methylalkohol (oder andere niedrige Alkohole) in dem Reaktionsgemisch vollständig dispergiert wird.

20